

ABSTRACTS of JP52-49037B

Claim 1

A method for preparing a polyester copolymer comprising a crystalline aromatic polyester and a lactone being polymerized under such a condition that the crystalline aromatic polyester be in a solid phase.

特 許 公 報

昭52-49037

⑤ Int.Cl²
C 08 G 63/08//
C 08 G 63/76

識別記号 ⑤日本分類
26(5)D 112
26(5)D 101.1
26(5)D 12
26(5)D 102

庁内整理番号 ④公告 昭和52年(1977) 12月 14日

7455-45
7455-45
7455-45
7455-45

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

⑤④ポリエステル共重合体の製造法

②①特 願 昭 4 6 - 3 7 2 4 7
②②出 願 昭 4 6 (1 9 7 1) 5 月 2 9 日
公 開 昭 4 8 - 9 9 1
④③昭 4 8 (1 9 7 3) 1 月 9 日

⑦②発 明 者 今中弘
大津市際川3の202の2
同 須本操
大津市本堅田町1300の1
⑦①出 願 人 東洋紡績株式会社
大阪市北区堂島浜通2の8

⑤⑦特許請求の範囲

1 結晶性芳香族ポリエステルが存在下に、ラク 15
トン類を前者が固相の状態で重合することを特徴
とするポリエステル共重合体の製造法。

発明の詳細な説明

本発明はブロック共重合ポリエステルの新規な
製造法に係る。詳しくは結晶性芳香族ポリエス 20
テルとラクトン類とを前者が固相の状態で反応させ、
芳香族ポリエステル・ポリラクトンのブロック共
重合体を得る方法に関する。

ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチ
レンテレフタレート、ポリエチレンオキシベンゾ 25
エートなどによつて代表される結晶性芳香族ポリ
エステルは繊維、フィルム、成形品などに多くの
用途を有している実用的価値の高いポリマーであ
るが、染色性、耐衝撃性などその性質には改良す
べき面も多い。かかるポリエステルのもつ欠点を 30
改良するために共重合、添加剤のブレンド、各種
ポリマーのブレンドなど従来から多くの方法が試
みられてきたが、必らずしも根本的にそれらの性
質を改良するに至っていない。すなわち、重合体
の粘度低下、融点低下、結晶化度の減少、さらに 35
は耐薬品性の低下などの悪影響を及ぼす結果をも
たらすことが知られている。

本発明者らは十分な粘度、融点、結晶化度、耐
薬品性を有すると共に染色性衝撃強度などの改良
された新規重合体の製造法を見出した。

5 本発明者らは先に結晶性芳香族ポリエステルと
ラクトン類とを均一な熔融状態で反応させてポリ
エステルポリラクトンブロック共重合体を得る方
法を提案しているが、これは熔融状態で反応させ
るために反応中に芳香族ポリエステルブロックと
ポリラクトンブロックの間で或程度エステル交換
10 反応を起こし、各ブロックの長さがかなり短かく
なっており、そのため融点もかなり低下する。こ
れは弾性の発現を目的としたものである。

本発明者らは芳香族ポリエステルとラクトン類
との反応の研究を続けるうち、反応中芳香族ポリ
エステルが常に固相状態であるような反応条件の
もとでも、芳香族ポリエステルの末端からラクト
ンの開環重合が充分起るにもかかわらず、各プロ
ック間のエステル交換反応はほとんど認められな
いことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、充分高重合度の結晶性芳香族ポリエ
ステルとラクトン類とを塊状でもしくは不活性な
有機溶媒の存在下に反応中芳香族ポリエステル及
び得られるポリエステル共重合体が常に固体であ
るような反応条件で加熱反応して芳香族ポリエス
テルポリラクトンブロック共重合体を得た。この
ものは元の芳香族ポリエステルの骨格特性(強度、
融点など)を本質的に変えることなく、しかも欠点
とする染色性、耐衝撃性などが著しく改良された
ものである。

30 本発明において用いる結晶性芳香族ポリエス
テルとは、主としてエステル結合またはエステル結
合とエーテル結合とからなるポリマーであつて少
なくとも一種類の芳香族基を主たる繰返し単位に
有し、分子量は5000以上好ましくは8000
以上のものである。好適な具体例をあげるとポリ
エチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテ
レフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキシレン

3

ジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2・6-ナフタレートなどのホモポリエステル、ポリエチレンオキシベンゾエートなどのポリエステルエーテル、主として上記ポリエステルあるいはポリエステルエーテルからなり他にエチレンイソフタレート単位、エチレンアジベート単位などの共重合成分を全体の20モル%以下の範囲で有する共重合ポリエステルまたは共重合ポリエステルエーテルなどである。その形状は粒状、粉末状、繊維状などいずれであつてもよい。

ラクトンとしては ϵ -カプロラクトンが最も好ましくその他エナントラクトン、 β -プロピオラクトン、 α - α -ジメチル- β -プロピオラクトン、メチル- ϵ -カプロラクトン、トリメチル- ϵ -カプロラクトン、クロトラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトンなども用いられるがラクトン類を2種以上同時に用いることができる。

上記した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類の組成比は特に限定はないが95:5~40:20 60(重量比)が好ましい。

反応は無触媒でもよいが触媒を使用することにより著しく促進される。触媒としては一般にラクトン類の重合に使用されるものがすべて使用できる。たとえばリチウム、ナトリウム、カリウム、25 ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属、その酸化物、その有機金属化合物、その有機酸塩、アルコキシドなどである。とくに好ましいものとしては有機錫、有機アルミニウム、有機チタン化合物で、たとえばジアルシル第一錫、テトラアルシル第二錫、ジアルキル錫オキサイド、ジアルキル錫ジラウレート、錫ジオ35 クタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタン、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどである。

これらの触媒の使用に際しては、2種以上を併用してもよい。また、これらの触媒は一般に芳香族ポリエステル40の重合触媒としても使われるものであるがその添加方法は芳香族ポリエステルの重合の際に一度に加える方法、一部を芳香族ポリエステルの重合の際に残りをラクトンの重合の際に

4

分割して添加する方法あるいはラクトンの重合の際に一度に加える方法などがある。

上記触媒の使用量は芳香族ポリエステルおよびラクトン類の合計量に対し、0~0.2重量%である。

溶媒は特に用いなくともよいが、固体状態の芳香族ポリエステルとラクトン類の混合状態をよくするために用いてもよい。用いる溶媒としてはラクトンを溶解するものでラクトンと事実上反応を起さない有機化合物であればなんでもよい。このものはラクトンの重合以前に除いてもよいし、重合後に除いてもよい。たとえば使用可能な溶媒はエーテル、ベンゼン、トルエンなどである。

反応温度は通常270℃以下で100℃以上、芳香族ポリエステルの融点以下の温度でさらに反応中芳香族ポリエステルおよび生成する共重合ポリエステルが常に固体状態を保てる温度であることが必要である。これは芳香族ポリエステルの種類、さらにラクトンとの組成比により異なることは勿論である。

本発明により得られたポリエステル共重合体は結晶性かつ高融点で熔融紡糸、フィルム成形、射出成形、押出成形などが可能であり、繊維においては染色性が、成形品では衝撃強度が元の芳香族ポリエステルに比べて著しく改良される優れた特長を有する。さらに生成ポリマーは粉末状で得ることが可能であるためにその他のポリマーとのブレンドも容易であり、さらにそのまま粉体塗装、流動床浸漬などの加工用途に利用が可能である。

次に実施例により本発明の方法を詳述する。なお実施例中部とあるのは重量部を意味し、ポリマーの融点は柳本MP-J2型微量融点測定装置により偏光の消える点を測定した。またポリマー粘度はp-クロロフェノール:テトラクロロエタン(3:1)混合溶剤を用い30℃で測定した。

実施例 1

ポリエチレンテレフタレートの粉末($[\eta]$ =0.62酸物 7×10^{-6} 当量/7粒度60メッシュ)215部に ϵ -カプロラクトン85.2部触媒としてジブチル錫ジラウレート0.03部を加え窒素雰囲気下160℃に24時間加熱攪拌した。生成物は粉末状で得られ、これを熱ベンゼンで洗い100°C 1mm Hg以下で乾燥して融点260℃ $[\eta]$ =0.79のポリマーを得た。

5

比較例 1

実施例1と同量のポリエチレンテレフタレート、 ϵ -カプロラクトン及び、ジブチル錫ジラウレートを用い、窒素雰囲気下240℃に加熱反応した。反応系は10分後に均一熔融状態になり以後同温5度で熔融反応を続け6時間反応したときのポリマーの融点は210℃であつた。(第1図参照)

実施例 2

実施例1で得られたポリマーを山城精機社製フランジヤー式MD-20射出成形機を用いてノズル温度270℃、金型温度室温で射出成形を行い、得られた試験片をASTMD 756-54T法に従つて衝撃強度試験をした。その結果アイゾット衝撃強度は6.2 kg cm/cm²であつた。

比較例 2

実施例1において用いたポリエチレンテレフタレートを実施例2と同様に射出成形を行い、得られた試験片を同様に試験した結果アイゾット衝撃強度は3.9 kg cm/cm²であつた。

実施例 3

ポリテトラメチレンテレフタレートの粉末

6

($[\eta] = 1.08$ 酸価 2.0×10^{-6} 当量/g、粒度40メッシュ)240部に ϵ -カプロラクトン60部とベンゼン100部の混合物を加え均一に含浸させたのち、減圧にしてベンゼンを除き、次に窒素雰囲気下に140℃で24時間かきまぜ反応させた。生成物を熱ベンゼンで洗浄し、減圧乾燥して融点227℃($[\eta] = 1.52$ の粉末状ポリマーを得た。このポリマーを山城精機社製フランジヤー式MD-20射出成形機を用いてノズル温度230℃、金型温度室温で射出成形を行い、得られた試験片をASTMD 756-54T法に従つて試験した。そのアイゾット衝撃強度は12.8 kg cm/cm²であつた。

比較例 3

15 実施例3において用いたポリテトラメチレンテレフタレートを実施例3と同様に射出成形し、衝撃テストを行つたところアイゾット衝撃強度6.6 kg cm/cm²であつた。

図面の簡単な説明

20 第1図は固相重合法と熔融重合法とによるポリマーの融点-重合時間の関係図を示す。

第1図

